

**(6) Japanese Patent Application Laid-Open No. 11-340175 and its
corresponding United States Patent No. 5,932,022**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-340175

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int.Cl.⁹

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 4 1

F I

H 0 1 L 21/304

6 4 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-104118

(22)出願日 平成11年(1999)4月12日

(31)優先権主張番号 0 6 4 0 2 9

(32)優先日 1998年4月21日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 594071675

ハリス コーポレイション

Harris Corporation

アメリカ合衆国 フロリダ 32919 メル

バーン, ウェスト・ナサ・ブルバード

1025

(72)発明者 ジャック リン

アメリカ合衆国, フロリダ 32940, メル

バーン, サザン・ヒルズ 512

(74)代理人 弁理士 伊東 忠彦 (外1名)

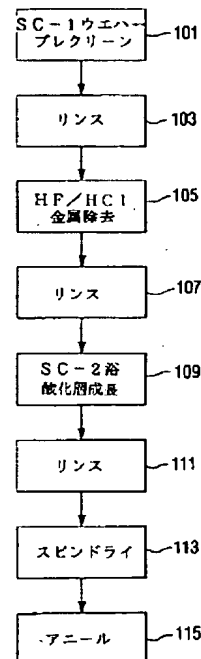
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 SC-2に基づく熱処理前のウエハー洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、熱処理前にシリコンウエハー上の微粒子、有機物及び金属汚染物質の存在を最小限にするためのシリコンウエハーの新しい洗浄方法を提供する。

【解決手段】 親水性酸化層を成長させるためのシリコンウエハーの熱処理前方法には、ウエハーをプレクリーンSC-1浴と接触させる初めの工程を含み、それによりほとんど粒子のないシリコンウエハー表面が生成する。脱イオンで水リンス後に、ウエハーはフッ化水素酸及び塩酸を含む水溶液で洗い流され、ウエハー表面からの金属を含む酸化層を除去する。親水性酸化層を成長させるために、SC-2浴（過酸化水素及び金属を除いたHClの薄い濃度を含む）を利用する。その結果生じた、組合せSC-1→HF/HCl→SC-2ウエハー洗浄方法を用いるシリコンウエハー表面上に成長する親水性酸化ケイ素層は、 1×10^9 原子/cm²以下の金属濃度を有する。少数担体の拡散距離は約500-600ミクロンの範囲から約800-900ミクロンの範囲に増加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ウエハーをブレクリーンSC-1水溶性洗浄液と接触させ、有機汚染物質及び微粒子を取り除き、該汚染金属の溶解性錯体を形成し、(b) 工程(a)で処理されたシリコンウエハー表面をフッ化水素酸及び塩酸を含む水溶液に接触させ、ウエハー表面からの汚染金属を含む酸化層を取り除く工程から成り、ウエハー表面に存在する汚染金属がシリコンウエハーに導入され、バルクシリコン少数担体再結合寿命に悪影響を与える熱処理をシリコンウエハーが受けるシリコンウエハーの処理方法であって、(c) 工程(b)で処理されたフッ化水素酸及び塩酸処理ウエハーをオゾンのない過酸化水素酸及び塩酸を含む水溶性SC-2溶液と接触させ、シリコンウエハーの表面に親水性酸化層を成長させる工程を有することを特徴とする方法。

【請求項2】 (d) 工程(c)において処理されたウエハーを少なくとも約300℃の温度で少なくとも約1秒間加熱する工程を有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 (a) シリコンウエハー表面をフッ化水素酸及び塩酸を含む水溶液と接触させ、ウエハー表面からの金属を除去し、(b) 工程(a)で処理されたフッ化水素酸及び塩酸処理ウエハーを、シリコンウエハー表面上の鉄、クロム、カルシウム、チタン、コバルト、マンガン、亜鉛、及びバナジウムの各々が 1×10^9 原子/ cm^2 以下であり、シリコンウエハー表面上に親水性酸化層を成長させるのに適応することと特徴とする過酸化水素酸及び塩酸を含むオゾンのない水溶液と接触させ、(c) 工程(b)で処理させたウエハーを少なくとも約300℃の温度で少なくとも約1秒間加熱する工程を含むことを特徴とする請求項1又は2記載のシリコンウエハーを熱処理する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体の製造に関し、特に少数担体再接合寿命に影響を及ぼす微粒子、有機物及び金属汚染物質の存在を最小限にするために、熱処理前のシリコンウエハーの洗浄の新しい方法に関する。

【0002】

【従来の技術】単結晶シリコンウエハーの製造には通常単結晶インゴットを成長させ、インゴットをウエハーに切断し、それからウエハーをラッピングし、エッチングし、ポリシングすることが必要である。回路装置製造者の必要な仕様に基づき、シリコンウエハーは、限定されないが、酸素供給消滅アニーリング、酸素析出を制御するための熱処理、低温化学蒸着(CVD)酸化、エピタキシャル堆積、及びポリシリコン堆積のような熱処理をも受ける。

【0003】該熱処理の過程で、典型的にはシリコンウエハーは少なくとも約1秒の間、少なくとも約300℃

の温度に曝される。このような条件下で、これに限定されないが、ニッケル、銅、鉄、クロム、カルシウム、チタン、コバルト、マンガン、亜鉛及びバナジウムのようなウエハー表面に存在する(汚染物質)金属は、シリコン結晶材料に導入され、これらの金属汚染物質はバルクシリコン少数担体再結合寿命に悪影響を与える。理想的には、熱処理を受けるときにはシリコンウエハーには金属が存在しないべきである。

【0004】多くの応用において親水性酸化ケイ素層により被膜を形成させる熱処理を、シリコンウエハーが受けることは好ましい。残念なことに、酸化ケイ素の親水性表面層を成長させる従来の方法に関連した多くの制限により、汚染金属(少数担体再結合キラー)の 1×10^{11} 原子/ cm^2 以下の表面濃度で、該酸化ケイ素層が成長することは非実用的である。結果として、シリコンウエハーは熱処理前にその表面酸化層は、決まって除去されていた。あいにく、親油性表面層を有するシリコンウエハーは局在化された(金属)汚染を受けやすい傾向にあるので、熱処理前に該酸化層を取り除くことは、不利なことはない。

【0005】本問題を解決する提案は米国特許第5,516,730号の明細書に開示され、 H_2 、 O_2 、と NH_4OH を含む従来のブレクリーンSC-1水溶性洗浄溶液にまずウエハーを浸漬し、有機汚染物質および微粒子を取り除き、鉄、銅、金、ニッケル、コバルト、亜鉛及びカルシウムのような汚染金属の溶解性錯体を形成される。錯体金属を取り除くために、前もって洗浄されたシリコンウエハー表面は、(金属除去能力高める塩酸(HCl)を含む)水溶性フッ化水素酸(HF)溶液の流れに浸し、続いて HF と HCl 処理されたウエハーを脱イオン水中でリンスする。ウエハー表面に親水性酸化層を成長させるために、それからリンス後のウエハーはオゾンを含んだ水と接触させる。オゾンを含んだ水で処理され、酸化層が成長したウエハーは次に少なくとも約1秒の間、少なくとも約300℃の温度へ加熱される。

【0006】アニール/加熱工程の初期に酸化層が成長したウエハー表面上の、議論した汚染金属の濃度は 1×10^9 原子/ cm^2 以下であり、オゾンを含んだ水の使用により、シリコンウエハーの金属のない表面上に親水性酸化層を形成させる目的に著しく対照的であるいくつかの問題を引き起こす。まず第1に、今日商業的に入手可能なオゾン発生装置におけるオゾン発生の間に、汚染金属はハードウェアからオゾンを含んだ水へこされる。よって、シリコンウエハーの表面がどんなに十分に洗浄されているかに関係なく、以下の HF と HCl 処理(脱イオン水)リンス後に、シリコンウエハー表面はオゾンを含む水中の少数担体再結合寿命キラー汚染物質に曝される。

【0007】次に、発生した溶液中におけるオゾン濃度を制御することはかなり難しい。結果として、ウエハー

表面を改質されるオゾン（シリコンウエハー表面に対してかなり活性な溶液の傾向にある）の含有度は変化する。従って、シリコンウエハー表面は、オゾンを含む水中に存在するであろう汚染金属を容易に閉じ込める構造を有していると予想される。酸化層が成長し始めるとき、これらの少数担体再結合寿命キラー金属はウエハー表面に固定又は閉じ込められ、結局はその後の熱処理の間にバルクシリコン材料に導入される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の点に鑑みてなされたものであり、少数担体再結合寿命に悪影響を与える微粒子、有機物及び金属汚染物質の存在を最小限にするために、熱処理前のシリコンウエハーの新しい洗浄方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、(a) ウエハーをブレクリーニングSC-1水溶性洗浄液と接触させ、有機汚染物質および微粒子を取り除き、該汚染金属の溶解性錯体を形成し、(b) 工程(a)で処理されたシリコンウエハー表面をフッ化水素酸及び塩酸を含む水溶液と接触させ、ウエハー表面からの汚染金属を含む酸化物を取り除く工程から成り、ウエハー表面に存在する汚染金属がシリコンウエハーに導入され、バルクシリコン少数担体再結合寿命に悪影響を与える熱処理をシリコンウエハーが受けるシリコンウエハーの処理方法であって、(c) 工程(b)で処理されたフッ化水素酸及び塩酸処理されたウエハーをオゾンの存在しない過酸化水素酸及び塩酸を含む水溶性SC-2溶液と接触させ、シリコンウエハー表面に親水性酸化層を成長させる工程を有する方法により達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】好都合なことに、上述した金属汚染除去問題はオゾン使用を避け、その代わりにSC-2浴（金属を除いた塩酸の薄い濃度をも含む過酸化水素水溶液）中において、親水性酸化層を成長させることにより効果的に改善される。HF/HCl浴に浸漬させることは、初めのSC-1洗浄に続き行われ、SC-1洗浄工程の間にウエハー表面に成長した化学的な金属酸化物層をエッチングさせる又は一掃し、それによってかなり親油性で金属のないシリコンウエハー表面が生成する。

【0011】SC-2浴中のHClは、SC-2浴中の H_2O_2 により引き起こされる化学的な酸化層成長中に金属汚染を軽減する働きをする。酸化層が成長するSC-2媒質はそれ自体金属汚染の供給源ではない。その結果生じる、本発明の組合せSC-1→HF/HCl→SC-2ウエハー洗浄方法を利用するシリコンウエハー表面上に成長する親水性酸化ケイ素層は、 1×10^9 原子 cm^{-2} 以下の金属濃度を有している。その後の加熱処理により、少数担体の拡散距離は約500-600ミクロンの範囲から約800-900ミクロンの範囲へ上昇

し、P型シリコンにおいて約15%改善されたことが測定により判明した。

【0012】本発明の実施例による熱処理前及び熱処理フローチャートの連続工程を示す単一の図を参照して、本発明は例により説明される。熱処理工程前の予備段階は本質的には既知であり、図1に示されるフローチャート工程内に含まれている。好ましい例に従い、熱処理前洗浄順序（工程101-113で示される）の工程は、約1から100リッターの熱処理前溶液を含む一連のタンクを有する従来のウェットベンチ（wet bench）洗浄装置において実施される。さらに、工程はウエハーカセット又は例えば100枚のウエハーまでの複数のウエハーを保持するカセットは自動的に輸送され、ブレクリーニング浴、酸化層成長溶液などに浸漬されるようにうまく制御される。すべての湿部品は石英、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリプロピレン、又はテフロンから製造される。

【0013】図1の工程フローを参照するに、工程101ではシリコンウエハーは、ピランハ（piranha）混合物（硫酸と過酸化水素の混合物）、HF混合物及びSC-1混合物を含む多くの従来利用されている洗浄溶液に浸漬される。SC-1洗浄溶液は $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$ の体積割合で約1000:1:1から1:1:1、好ましくは $H_2O : H_2O_2 : NH_4OH$ の体積割合で約100:1:1から約5:1:1（30-35重量%の過酸化水素水及び28-30重量%の水酸化アンモニア水として供給される）を含み、約0℃から約100℃、好ましくは約25℃から90℃の温度を有する。SC-1溶液は水酸化アンモニウムの溶媒和作用及び過酸化水素の力強い作用により、微粒子及び有機汚染物質を取り除くのに効果的である。SC-1の工程101に続き、ウエハーは工程103で高純度水でリンスされる。

【0014】金属除去は工程105でのHF/HCl水溶液に、シリコンウエハーを浸漬させることにより効果的に行われ、金属を含む酸化物が効果的に除去される。HF/HClは溶解性金属錯体を形成する金属と結合する働きがあり、溶液からの金属の再堆積を抑制し、ウエハー表面を親油性の状態にする。本目的のためには、HF/HCl水溶液はHF: H_2O （49重量%のフッ化水素酸水として供給される）の体積割合で約1:1から約1:10、000のHF: H_2O を含む。金属除去を高めるために、溶液にはさらにHCl（HF:HCl: H_2O の体積割合で1:1:0から1:1:10、000、36.5-38重量%塩酸水溶液として供給される）を含む。

【0015】本水溶性HF/HCl金属除去溶液の好ましい体積範囲は、HF:HCl: H_2O （49重量%のフッ化水素酸水と36.5-38重量%の塩酸水溶液と

して供給される)の体積割合で約5:2:200である。溶液の温度は約10℃から約90℃の範囲で、好ましくは約25℃から約60℃の範囲がよい。浸漬時間は少なくとも約6秒で、好ましくは約30秒から約10分の範囲がよい。

【0016】金属除去に続いて、ウェハは工程107で脱イオン水の流れにより少なくとも約0.1分、典型的には約2分から10分間リンスされる。脱イオンリンス水は約3から約18メガオームの比抵抗を有しており、好ましくは約17メガオーム以上の比抵抗がよい。工程107での金属を除いたHF/HCl溶液をリンスして除去した後、工程109でシリコンウェハを過酸化水素溶液及び金属を除いたHClの薄い濃度を含むSC-2浴と接触させることにより、酸化層をシリコンウェハ上に成長させる。HCl/H₂O₂酸化層成長SC-2溶液は、HCl(HCl:H₂Oの体積割合で1:0から1:10,000,36,5-38重量%塩酸水溶液として供給される)、H₂O₂(30-35重量%過酸化水素水として供給され、HCl:H₂O₂:H₂Oの体積割合で1:1:0から1:1:10,000)から成る。この酸化層成長溶液の好ましい体積範囲は、HCl:H₂O₂:H₂Oの体積割合で約1:1:5(30-35重量%の過酸化水素水及び36,5-38重量%の塩酸水溶液として供給される)である。酸化層成長溶液の温度は約10℃から約90℃の範囲であり、好ましくは約20℃から約60℃がよい。浸漬時間は少なくとも約6秒間であり、好ましくは約2から10分の範囲がよい。結果生成する酸化ケイ素層は約0.6から約2.5ナノメートルの膜厚を有する。

【0017】HF/HCl溶液は、工程101での初期のブレクリーンSC-1浴中にウェハ表面に成長した金属を含む酸化層を除去する働きがあり、それによってかなり親油性及び金属のないシリコンウェハが生成する。SC-2溶液は金属汚染の供給源ではない。工程109で利用された水溶性HCl:H₂O₂浴内で成長した酸化ケイ素層は既知の方法と比較して、かなり減少した金属濃度を有する。本発明の方法により形成された酸化層中の金属濃度は 1×10^9 原子 cm^{-2} 以下であることが、測定により判明した。

【0018】工程109での酸化層成長完了後、ウェハは工程111で少なくとも約0.1分、典型的には約2から10分間、約3から18メガオームの、好ましくは約17メガオーム以上の比抵抗を有する脱イオン水にてリンスされる。この酸化層成長後のリンスの後、酸化層を有するウェハは工程113で、金属又は他の汚染物質でウェハが再汚染されない乾燥方法を用いて乾燥される。限定例としてではないが、従来のスピンドライ及びイソプロピルアルコール蒸気乾燥技法などの非汚染乾燥方法がある。

【0019】工程101-113熱処理前の工程順序の

完了により、乾燥させたウェハは加熱炉、高速熱アニーラー又は他の装置へ移動させ、工程115で図示される熱処理が実施される。不必要な処理(及び潜在的な再汚染)を最小限し処理を促進するために、熱処理前洗浄工程の乾燥ステーションは、熱処理装置と一体化されることが好ましい。

【0020】ポリシング前にシリコンウェハは、酸素供給消滅アニーリング、酸素堆積を制御するための熱処理、低温化学蒸着(CVD)酸化及び窒化、ポリシリコン堆積及び他の熱処理工程を受けることは、通常実践されていることである。本発明の熱処理前工程の結果として、前記熱処理操作が実施されたウェハは比較的金属のない親水性表面であり、その結果最終的に処理されたウェハは従来の処理を用いて得られたウェハと比較すると、かなり少数担体拡散距離が増加している。

【0021】シリコンは親油性であるが、一方酸化ケイ素は親水性であり容易に水に濡れる。親水性又は親油性の程度は、表面に垂らした水滴の接触角を参照することにより容易に求めることができる。接触角が30度以下であればその表面は親水性であると考えられ、接触角が30度以上であればその表面は親油性であると考えられる。ここで説明する親水性表面の接触角は10度以下であることが好ましく、さらに約3から約5度がよい。

【0022】親水性ウェハの表面における金属濃度を求めるために使用される分析手法により、二酸化ケイ素層の表面に位置する金属、二酸化ケイ素層に混入された金属、及び二酸化ケイ素/シリコン界面に位置する金属の量を含む濃度が判明する。シリコンの表面汚染を求める該方法は従来のものである。例えば、シリコンの表面金属含有量は、Proceedings of the ECS Fall Meeting, Electrochemical Society 1993 (Vol.II) p.488 のK. R uth らによる論文に説明されるように求めることができる。

【0023】シリコンウェハの少数担体再結合寿命(つまり少数担体拡散距離)を測定するために種々の技法が利用され、これらの技法は典型的には閃光又は電圧パルスによるウェハサンプルへ担体を注入する及びそれらの減衰を観測することに関係する。少数担体再結合寿命を測定する方法の例には、Journal of Applied Physics Vol.67 6764 (1990) のZothらの論文に説明されている表面光電圧(SP V)技法がある。拡散距離を測定する他の方式には、GeMeTec, Munich, Germanyにより製造されているような電解金属分析手段(ELYMAT)が利用できる。本手段はレーザビームを走査させることにより発生した光電流を測定する(約1mmの解像度)。少数担体拡散距離はこれらのデータから計算され、拡散距離イメージが作られる。本処理の説明のためには、Proc. ESSDERC Conference, p.44, Berlin, Germany, 1989 でのH. Feilによる論文に関心がある。計算された拡散距離値は既知公式を用いて少数担体再結合寿

命値に容易に変換される。

【0024】以下の例は本発明を説明する。

例

従来のウェットベンチ洗浄装置を用いて、5-20Ω-cmの比抵抗を有する滑らかなP型シリコンウェハー上にて洗浄処理を実施した。ウェハーの1組("A"組)の洗浄順序は以下のものであった。

【0025】工程1: 50℃でメガソニック(megasonic)のあるSC-1浴(1:1:5のNH₄OH:H₂O₂:H₂O)に10分間のプレクリーン;

工程2: 5分間高純度水でリンス;

工程3: 金属含有酸化層除去溶液(5:2:200 HF:HCl:H₂O)に1分間処理;

工程4: 5分間オーバーフローされた脱イオン水でリンス;

工程5: 5分間SC-2浴(1:1:5のHCl:H₂O₂:H₂O)に浸漬

工程6: 5分間高純度水でリンス;

工程7: 10分間スピン乾燥;と

工程8: 窒素雰囲気下で拡散加熱炉(600℃で60分間)での処理。

【0026】ウェハーの第2の組("B"組)は工程1-2及び工程5-8の処理を受けた。A及びB組のウェハーはElymatにより少数担体拡散距離の分析が行われた。結果は、A組では900ミクロンで、B組では450ミクロンの少数担体拡散距離であった。

【0027】上述したオゾン環境を用いてシリコンウェハー上に親水性酸化層を成長させる金属汚染問題は、過酸化水素及び金属を除いたHClの薄い濃度を含むSC-2浴を用いる本発明により克服することができる。S 30

C-2浴中のHClの存在は、SC-2浴中でのH₂O₂により引き起こされる化学的酸化層成長の間に金属汚染を軽減させる働きをする。酸化層を成長させるSC-2媒質はそれ自体金属汚染の供給源ではない。結果として、本発明の組合せSC-1→HF/HCl→SC-2ウェハー洗浄方法を用いるシリコンウェハーの表面上に成長する親水性酸化ケイ素層は、少数担体の拡散距離をかなり改善される(約500-600ミクロンの範囲から800-900ミクロンの範囲へ)。

10 【0028】親水性酸化層を成長させるシリコンウェハーの熱処理前方法は、ウェハーをプレクリーンSC-1浴と接触させる初めの工程を含み、それによってほとんど粒子の存在しないシリコンウェハー表面を作り出す。脱イオン水で洗浄後に、ウェハーはフッ化水素酸及び塩酸を含む水溶液で洗い流し、ウェハー表面から金属を含む酸化層を取り除く。親水性酸化層を成長させるために、SC-2浴(過酸化水素及び金属を除いたHClの薄い濃度を含む)を利用する。その結果生じた、組合せSC-1→HF/HCl→SC-2ウェハー洗浄方法を用いるシリコンウェハーの表面上に成長する親水性酸化ケイ素層は、 1×10^9 原子/cm²以下の金属濃度を有す。少数担体の拡散距離は約500-600ミクロンの範囲から約800-900ミクロンの範囲に増加する。

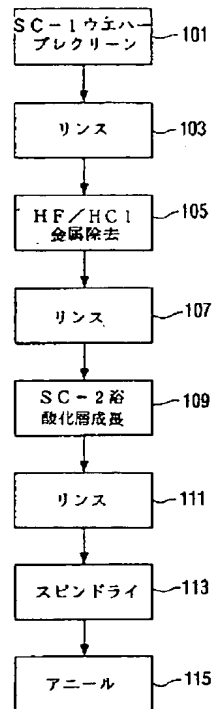
【図面の簡単な説明】

【図1】熱処理前及び熱処理フローチャートの連続的な工程を示す。

【符号の説明】

なし

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジョージ ラウズ
アメリカ合衆国、フロリダ 32903, イン
ディアランティック、シーブリーズ・ドラ
イヴ 360
- (72)発明者 サナ ラフィア
アメリカ合衆国、フロリダ 32901, メル
バーン, サイプレス・ブルック・サークル
141, 1007号
- (72)発明者 ロバータ ノラン・ロブメイヤー
アメリカ合衆国、フロリダ 32904, ウエ
スト・メルバーン, ジョン・キャロル・レ
ーン 747

- (72)発明者 ダイアナ リン ハッケンバーグ
アメリカ合衆国、フロリダ 32904, ウエ
スト・メルバーン, スノウィー・イーグレ
ット・ドライヴ 3924
- (72)発明者 スティーヴン スラソア
アメリカ合衆国、フロリダ 32909, パー
ム・ベイ, デナリ・ストリート・エスイー
1490
- (72)発明者 ティモシー バラド
アメリカ合衆国、フロリダ 32934, メル
バーン, シーダ・マウンテン・アベニュー
3570